干旱区地理
ARID LAND GEOGRAPHY

粘土矿物的提取、鉴定及其古气候意义
——以柴达木盆地怀头他拉剖面为例

鲍 晶[1]， 叶程程[2]， 栗兵帅[1]

（1. 东华理工大学地球科学学院，江西 南昌 330013；2. 上海师范大学环境与地理科学学院，上海 200234）

摘 要：沉积物中粘土矿物类型主要有自生粘土矿物和碎屑粘土矿物。其中，自生粘土矿物含量较少，是在沉积环境中形成，可能是沉积再循环或成岩作用的产物，可作为沉积环境某方面的指示标志；而碎屑粘土矿物是母岩风化的产物，受沉积环境影响较小，能够有效示踪物源区化学风化过程，进而反映古气候变化。近年来利用碎屑粘土矿物特征来重建物源区古气候的方法得到了广泛的应用。然而，由于粘土矿物主要存在于<2 μm硅酸盐粘粒中，粘土矿物的提取、鉴定比较困难，且自生粘土矿物易受沉积环境等的影响。因此，在利用粘土矿物重建古气候变化时，需慎重选择粘土矿物的提取方法，并考虑物源和沉积环境变化以及成岩作用等对粘土矿物解释的影响。本文以柴达木盆地东北缘怀头他拉剖面硅酸盐粘土矿物的提取、鉴定及其古环境指示意义为例，介绍粘土矿物的提取及应用，为后期粘土矿物研究提供参考。

关 键 词：粘土矿物；古气候；化学风化；柴达木盆地

文章编号：

硅酸盐化学风化是地球岩石圈与大气圈、水圈、生物圈相互作用的主要过程，是揭示古气候变化的主要方法之一[1-3]。近年来，应用化学风化指标反映流域化学风化及古气候变化得到了国内外地质学家的高度重视，研究方法也已经比较成熟[3-11]。青藏高原的快速隆升能够加大构造活跃区的侵蚀速度，使大量新鲜岩石快速剥露到地表，加快硅酸盐化学风化作用，而硅酸盐化学风化作用能够消耗大气CO_2，进而导致全球降温[11]。此外，全球降温又会导致构造不活跃区硅酸盐化学风化强度减弱，CO_2消耗减小[12]。因此，硅酸盐化学风化也是平衡地球温度、维持碳循环平衡的重要机制。

沉积物中的碎屑粘土矿物主要是母岩风化剥蚀的产物，受其沉积环境的影响较小。因此，碎屑粘土矿物化学成分和组合特征可以很好地反映上地壳硅酸盐矿物化学风化的程度，进而反映古气候变化[13-15]。但是，碎屑粘土矿物主要存在于<2 μm的最细颗粒沉积岩中，常与自生矿物、石英、长石、碳酸盐、有机质等混合在一起，自生粘土矿物受沉积环境变化、成岩交代变质作用等的影响很大[1,3]。因此，在利用粘土矿物（组合）重建流域古气候变化时，应尽量采集粒度较小的泥岩、粉砂岩样品来提取粘土矿物，需慎重选择粘土矿物的提取方法，综合考虑物源变化、沉积环境、成岩作用等对粘土矿物解释的影响。利用粘土矿物反映古气候变化的技术路线如图1所示。

1 研究区概况

柴达木盆地位于青藏高原东北缘，盆地周边被昆仑山、阿尔金山、祁连山系所围限，盆地中出露了巨厚且连续的新生代地层，是研究青藏高原风化剥蚀及古气候变化的理想地区[16-18]。怀头他拉剖面位于柴达木盆地东北部的德令哈凹陷，克鲁克背斜的北翼，厚度达4570 m，包括下油砂山组上部、上油砂山组、狮子沟组和七个泉组的下部，且有精细的古地磁年代控制，是研究硅酸盐化学风化的理想剖面（图2）[1,16]。该剖面地层连续，以湖相沉积为主，碳

收稿日期：2021-08-29； **修订日期**：2021-12-05

基金项目：国家自然科学基金项目（41902182，42164005，41804065）；东华理工大学博士启动基金项目（DHBK2018012）资助

作者简介：鲍晶（1990-），女，博士，讲师，主要从事青藏高原风化剥蚀与古气候变化研究. E-mail: baobo328@126.com

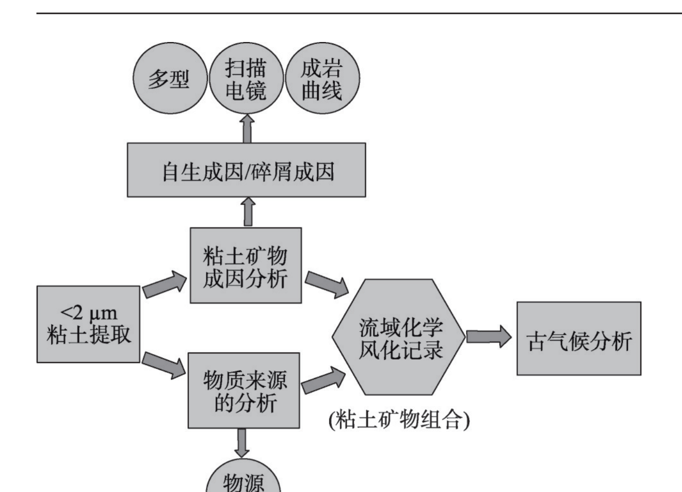


图1　技术路线与研究方法

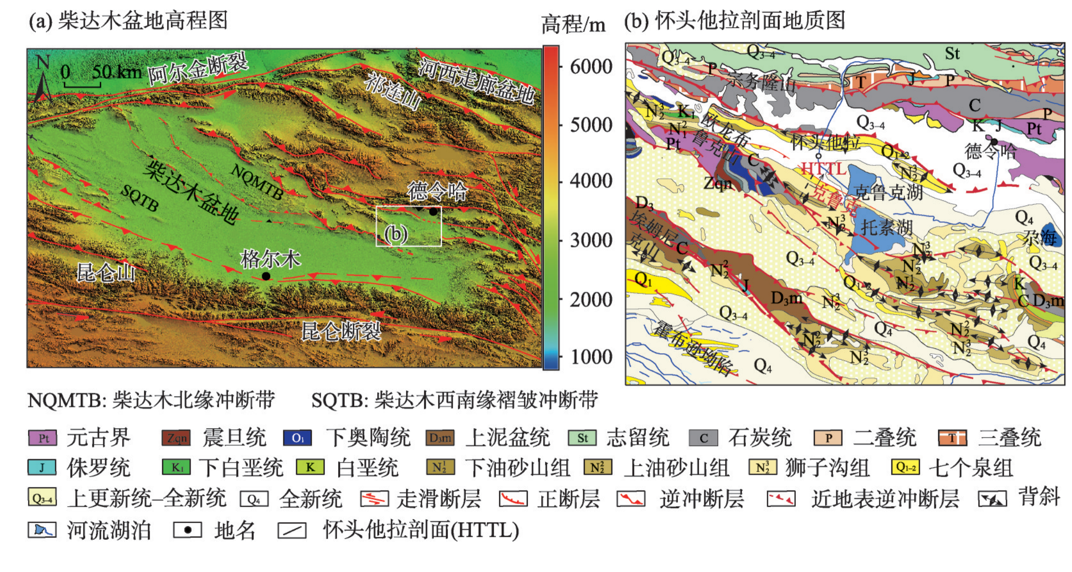
Fig. 1　Technical route and research method

酸盐(平均>10%)和有机质含量较高[16-17],其中剖面底部下油砂山组(>15.3 Ma,厚100 m)主要为细粒粉砂岩、泥岩夹灰岩;上油砂山组(15.3~8.1 Ma,厚2250 m)岩性向上逐渐变细,由砂砾岩、砂岩夹泥岩向粉砂岩、泥岩过渡;狮子沟组(8.1~2.5 Ma,厚1750 m)以砂岩夹薄层泥岩为主,局部含砾石条带;七个泉组(<2.5 Ma,厚470 m)以巨厚砾岩为主,夹薄层粉砂岩、泥岩[16-17](图3)。

2　硅酸盐粘土矿物的提取方法

沉积岩全岩组分主要由母岩碎屑矿物、母岩化学风化产物(主要为粘土矿物)以及非硅酸盐组分(主要为有机质、碳酸盐等)组成[3]。因此,利用沉积岩全岩样品直接进行粘土矿物组合及其化学成分的分析,获取的是化学风化、母岩特征和沉积环境等的混合信息,而不能代表流域硅酸盐化学风化的信息,也不能准确反映源区古气候变化[1]。因此,准确获取硅酸岩化学风化信息,需要分离提取全岩样品中的粘土矿物进行准确分析,排除沉积岩全岩成分中非硅酸盐组分(有机质、碳酸盐等)和母岩碎屑矿物等对化学风化分析造成的偏差[3]。

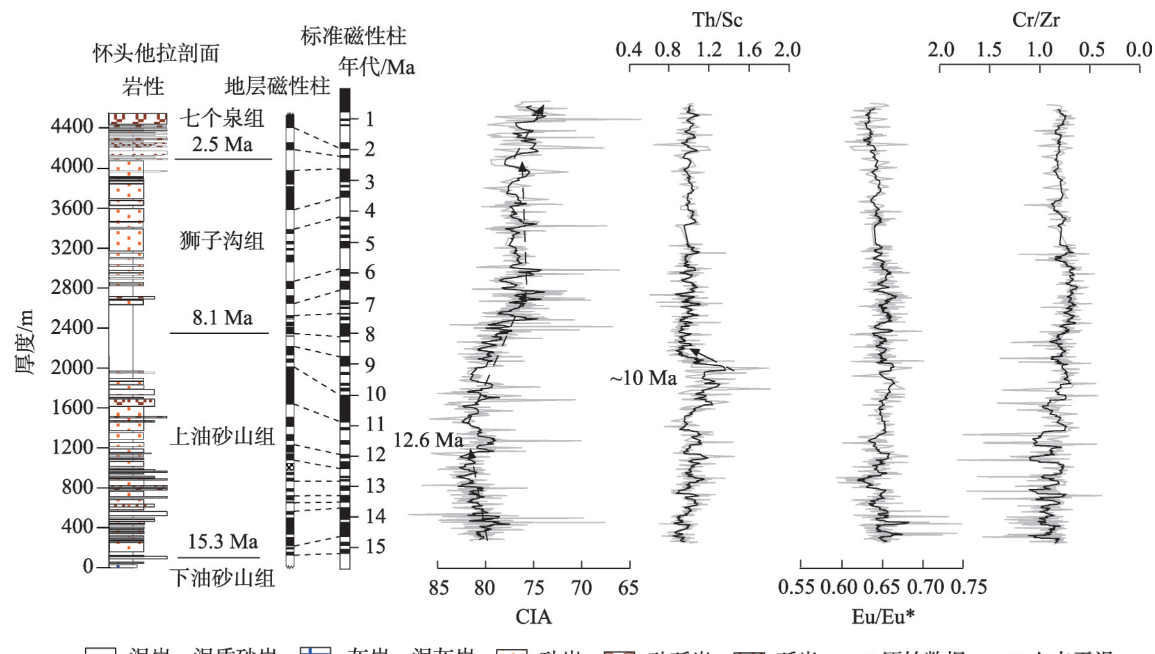
粘土分离是一项很有技术、比较费时的工作,且粘土矿物提取的影响因素较多,如提取石膏岩中的粘土矿物,常用的乙酸等无法对其很好地溶解,而乙二胺四乙酸二钠(EDTA)对石膏的溶解极好[19]。因此,粘土提取方法需根据全岩样品特征慎重选则。常用的粘土分离方法有静水沉降法、超速离心机法、冻融法、电泳法或是几种方法的组合[20-23]。超速离心机法主要用于医学中细胞组织的分离,分离时间及纯度较难把控,在粘土矿物的提取中常配合静水沉降法用于<2 μm悬浮液(粘土质点)的后期分离[21]。电泳法主要是利用粘土胶体带电的性质,采用电泳法聚积粘土,主要配合静水沉降法用于<2 μm悬浮液的沉淀(加电极分离),这种方法能提高粘土纯度,但过程繁杂[21]。冻融法是反复冷冻-解冻岩样分离法,主要用于自生粘土矿物的提纯,实



注:据Fang等[16]修改。

图2　柴达木盆地和怀头他拉剖面地质图

Fig. 2　Geological map of Huaitoutala section in the Qaidam Basin



注：依据Bao 等[1]修改。

图3　怀头他拉剖面粘土化学风化指标(CIA)及物源指标(Th/Sc，Eu/Eu*，Cr/Zr)变化特征

Fig. 3　Variations in the chemical weathering index (CIA) and provenance indicators (Th/Sc, Eu/Eu*, and Cr/Zr) in the Huaitoutala section

验周期较长，并且这种自动升温、降温和恒温的装置在国内较少，不够方便实用[22]。本文以怀头他拉剖面硅酸盐粘土矿物的提取方法为例，主要介绍采用静水沉降法提取<2 μm粘土矿物的方法。静水沉降法主要应用于泥岩、粉砂岩等较细粒沉积岩中粘土矿物的提取，该方法经济简单，经过众多学者长期的工作和实践，目前已比较成熟，且不会因研磨、搅拌和超声波振动等破坏粘土矿物晶型[20]。怀头他拉剖面厚度可达4570 m，且该套地层以湖相沉积为主，粒度较细[16]。因此，静水沉降法最适合该剖面粘土矿物的提取，我们尽量选取固定量(30~50 g)的泥岩、泥质粉砂岩以保证提取粒径<2 μm。

静水沉降法的实验原理是斯托克斯(Stokes)公式[23]，根据岩石中不同粒径颗粒的沉降速度不同，在水溶液中对岩石不同粒径进行分离。在静水溶液沉降环境中，不同粒径的颗粒沉降速度不同，但均保持匀速运动而非加速运动。根据斯托克斯公式[23]，不同粒径颗粒的沉降速度与水的粘度(η)、岩石颗粒密度(δ)有关。大量实验研究表明：岩石颗粒密度的变化对颗粒沉降速度(v_0)的影响不大，而水的粘度(η)主要受温度的影响[23]。因此，温度是影响颗粒沉降速度的主要因素，温度不同，相同粒径颗粒沉降相同距离所需时间就不同，不同实验温度<2 μm粘粒沉降10 cm所需时间如表1所示。

静水沉降法提取怀头他拉剖面<2 μm粘粒的具体实验步骤如下：

实验之前，将野外采集的全岩样品置于40 ℃烘箱内烘干，以待实验分析。

表1　粘粒沉降时间与温度的关系

Tab. 1　Relationship between sedimentation time and temperature of clay particles

温度/℃	<2 μm粘粒沉降10 cm所需时间/h	温度/℃	<2 μm粘粒沉降10 cm所需时间/h
10	10.4	20	8.0
11	10.1	21	7.8
12	9.8	22	7.6
13	9.6	23	7.4
14	9.3	24	7.3
15	9.1	25	7.1
16	8.9	26	6.9
17	8.6	27	6.8
18	8.4	28	6.6
19	8.2	29	6.5

注：沉降时间与温度的关系依据斯托克斯公式所得，引自石油天然气行业标准(SY/T 5163-2010)[24]。

（1）挑样：选取泥岩、泥质粉砂岩30~50 g置于1000 mL的烧杯中，若为砂岩需增加样品用量（50~60 g）。

（2）有机质的去除：每个样品中加入蒸馏水300 mL，再加入100 mL双氧水（H_2O_2），充分搅拌，使样品充分反应，对于剧烈起泡样品增加双氧水用量，直至有机质完全去除。然后放入50 ℃水浴锅蒸至近干，去除多余双氧水。

（3）碳酸盐类的去除：每个样品中加入500~600 mL左右稀醋酸（$V_{酸}$:$V_{水}$=1:3），对碳酸盐含量较高样品需增加稀醋酸用量，充分搅拌，然后放入50 ℃水浴锅内加热3 h，使其充分反应，以完全去除碳酸盐。

（4）清洗酸：样品静置至澄清，倒掉上清液，加满蒸馏水静置澄清，再倒掉上清液，重复以上过程，直至样品pH值呈中性。

（5）分散样品：每个样品中加入2 mL左右浓氨水（$NH_3\cdot H_2O$，分散剂），充分搅拌，使溶液呈悬浮状态。

（6）粘土矿物的提取：每个样品中加入蒸馏水至零刻度线处，充分搅拌，静置实验当时温度下<2 μm粘粒沉降10 cm所需时间（表1），应用静水虹吸分离法抽取烧杯最上面10 cm悬浮液（为<2 μm的粘粒），待抽提完后再次加入蒸馏水至零刻度线，搅拌。重复以上过程，直至溶液静置实验当时温度时澄清。最后把抽取出来的<2 μm的粘粒悬浮液放入50 ℃水浴锅蒸干、装袋、编号、待测。

3　粘土矿物的环境指示意义

沉积物中的粘土矿物主要是母岩风化剥蚀的产物，其形成和转化主要受到母岩成分、构造、地形、植被、水系分布特征以及气候变化的影响[25-27]。虽然影响粘土矿物形成与转化的因素很多，但在地壳稳定的情况下，某一地区的粘土矿物成分及组合特征主要受湿度和温度的控制[25-27]。温暖湿润与干燥寒冷气候条件下所形成的粘土矿物成分与组合特征是不同的，因此，深入研究沉积物粘土矿物中元素变化以及粘土矿物组合特征与转化规律，可以揭示沉积物源区化学风化强度变化特征，进而反演流域古气候变化特征[27]。

常见的粘土矿物有伊利石、蒙脱石、绿泥石和高岭石四大类。不同的环境之下粘土矿物种类及其组合不同，所以不同的粘土矿物组合往往对应于不同的化学风化阶段和气候状态。例如：伊利石和绿泥石主要在弱碱性环境、干旱气候条件下得以保存，是较弱化学风化阶段的产物，反映比较干冷的气候状态；蒙脱石主要是在碱性介质条件下，在温带半干旱半湿润的环境下形成，一般是中级化学风化阶段的产物[27]；而高岭石是在温暖湿润气候、酸性介质条件下由各类母岩矿物，如长石、云母和辉石等经强烈淋滤作用形成[28]，它的出现代表着较强的化学风化过程，反映气候比较温暖湿润。因此，蒙脱石/伊利石、（蒙脱石+高岭石）/（伊利石+绿泥石）等粘土矿物（组合）比值可以有效地示踪流域古气候演化过程[27-28]。

其次，粘土矿物中元素比值变化也可以反映古气候变化特征[29]。在地表岩石风化剥蚀、搬运沉积的过程中，Na、K和Ca等化学性质比较活泼的元素，容易以可溶离子形式迁移流失，而Al元素，在表生风化过程中表现相对稳定，常保存在风化壳中[3]。因此，活动性元素氧化物与稳定性元素氧化物的比值能够很好地揭示岩石化学风化强度，从而恢复古环境变化[30-31]。例如：化学蚀变指数（CIA）=Al_2O_3/(Al_2O_3+K_2O+Na_2O+CaO^*)×100，在揭示硅酸盐岩化学风化强度及古气候变化方面获得了广泛的应用[1,3,7-9]。CIA值越高，表明化学风化作用越强，相对应气候可能比较温暖湿润；CIA值越低，反映化学风化作用越弱，相对应气候可能比较干冷[32]。在柴达木盆地怀头他拉剖面中，化学风化指标CIA很好地反映了中中新世以来柴北缘化学风化强度及古气候变化特征，具体表现为：15.3~12.6 Ma期间，怀头他拉剖面CIA值相对较高，化学风化强烈，结合其他气候变化指标，表明这一阶段源区气候较温暖湿润；而12.6 Ma以来，CIA值持续降低，表明化学风化强度持续减弱，结合其他指标变化特征，揭示出12.6 Ma以来源区气候逐渐变干旱的过程[1]（图3）

4　粘土矿物的鉴定

4.1　粘土矿物的半定量分析

研究粘土矿物的方法主要有X射线衍射、X射线能谱分析技术、扫描电镜分析等。目前我们最常用的是用于粘土矿物半定量分析的X射线衍射技术[24,26]。粘土矿物的半定量分析主要是通过X射线

衍射分析仪测定，通常是通过分析不同状态下粘土矿物定向片(包括自然片、乙二醇饱和片和高温片)的衍射图谱得到。在不同状态下的定向片中，各类粘土矿物往往呈现不同的衍射特征，从而达到准确鉴定的目的。

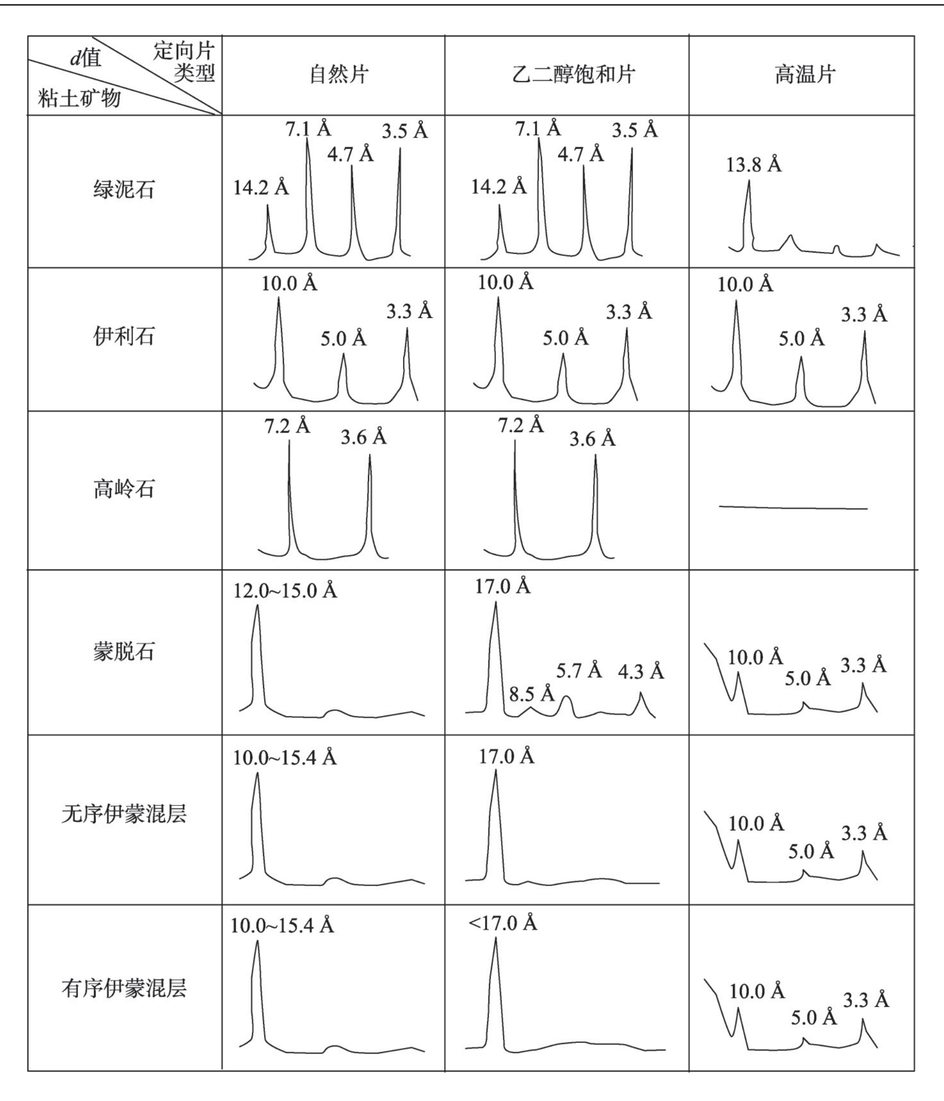
在制作定向片时，把上述静水沉降法提取的<2 μm的粘粒悬浮液利用滴管吸取约1 mL的悬浮液滴在载玻片上，样品涂层要均匀，不能太厚也不能太薄(大约0.1 mm)，自然风干，可制得自然定向片。待自然片完成X射线衍射的测试工作后，将其放置于充满乙二醇蒸汽的真空容器中，恒温24 h以上或60 ℃加热8 h即可制得乙二醇饱和片。待完成乙二醇饱和片制作后，应尽快进行X射线衍射的测试工作。将已完成测试的饱和乙二醇片放置于马弗炉中，缓慢升温，防止样品开裂而无法使用，最终在450 ℃的加热环境中恒温保持2 h，即可制得高温片。完成加热后，待高温片自然冷却至室温后即可在X射线衍射仪上完成测试[26]。在制作载玻片时，应注意这3个片(自然定向片、乙二醇饱和片、高温片)是同一个片并且测试条件相同，只是经过3次不同的处理，但为防止片子烧坏，可多制作几个载玻片备用。

4.2 粘土矿物的鉴定

粘土矿物的鉴定主要依据3种测试条件下获得的X射线衍射叠加图谱的综合对比，鉴定依据是定向片中各粘土矿物的特征反射峰。绿泥石在自然片上有14.2 Å、7.1 Å、4.7 Å、3.5 Å共4个衍射峰，其中2级衍射峰d(002)=7.1 Å是各级衍射峰中最强的；乙二醇饱和片中各峰位置及强度均未发生变化；高温片上d(001)=14.2 Å移动到13.8 Å，其余各峰大大减弱以至消失[24,26](图4、图5)。高岭石含量高时在自然片上有d(001)=7.2 Å和d(002)=3.6 Å 2个衍射峰，当样品中含有绿泥石时，绿泥石的d(002)峰常与高岭石的d(001)重叠在一起，可通过高岭石的d(002)峰将高岭石与绿泥石区分开；经乙二醇饱和后，高岭石各级衍射峰的位置与强度均不发生变化；450 ℃加热2 h后，高岭石晶格破坏，峰消失，这也是区别高岭石与绿泥石的另外一种方法[23,25](图4、图5)。蒙脱石在自然片12.0~15.0 Å范围内存在衍射峰；乙二醇饱和片上d(001)衍射峰迁移至~17.0 Å附近，并且出现了一系列的蒙脱石各级衍射峰，如d(002)=8.5 Å、d(003)=5.7 Å、d(004)=4.3 Å等；高温片上~17.0 Å衍射峰收缩至10.0 Å处[24,26](图4)。伊利石最为稳定，其各级衍射峰的位置和强度在自然片、乙二醇饱和片和高温片中均不发生变化(图4、图5)，但d(003)=3.3 Å峰常与石英的3.3 Å重叠在一起，鉴定时需注意(图5)。伊蒙混层矿物是蒙脱石伊利石化的产物，可分为无序伊蒙混层和有序伊蒙混层[24,26]。对无序伊蒙混层矿物而言，自然片中伊蒙混层的衍射峰出现在10.0~15.4 Å范围内，经过乙二醇饱和后，其衍射峰也迁移至17.0 Å处，但是乙二醇片上伊蒙混层矿物没有出现像蒙脱石一样的各级衍射峰(图4)，这是区分蒙脱石和伊蒙混层矿物的重要方法；高温片中其衍射峰也收缩至10.0 Å处[24,26](图4、图5)。对于有序伊蒙混层而言，自然片上的有序伊蒙混层与蒙脱石和无序伊蒙混层相似，在10.0~15.4 Å的范围内有一衍射峰；但是经乙二醇饱和后，有序伊蒙混层的衍射峰无法迁移到17.0 Å，也不会出现像蒙脱石一样的各级衍射峰(图4)，这是将有序伊蒙混层、无序伊蒙混层与蒙脱石区分开来的重要方法[24,26]。粘土矿物的相对含量计算依据石油天然气行业标准(SY/T 5163-2010)[24]，主要通过衍射峰的面积得出，计算公式此处不再赘述。

4.3 粘土矿物成因分析及成岩作用评估

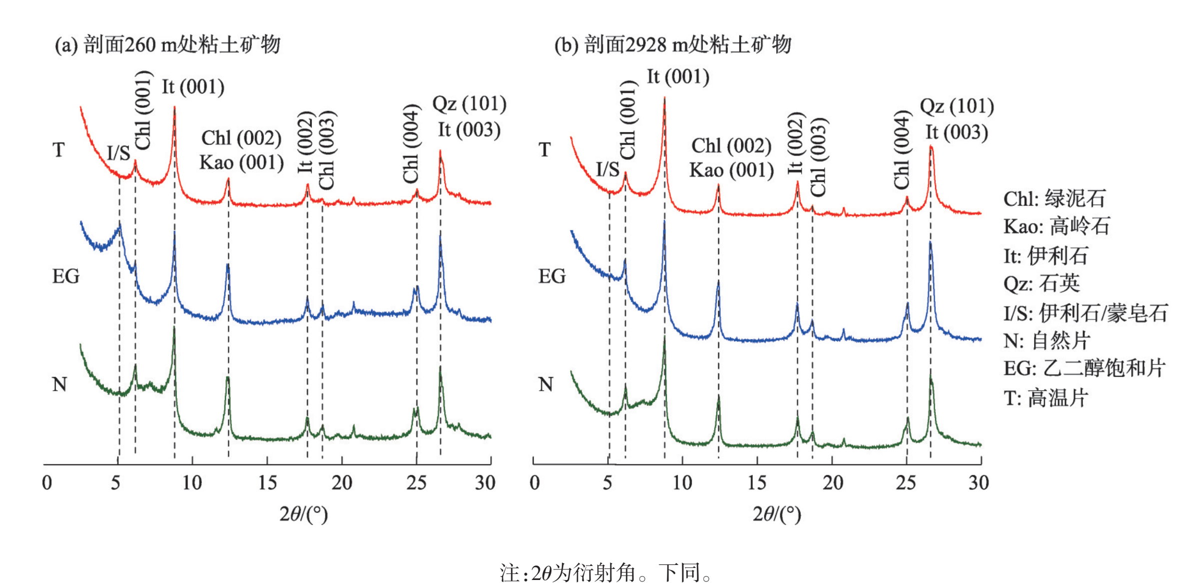
沉积物中粘土矿物类型主要有自生粘土矿物和碎屑粘土矿物。其中，碎屑粘土矿物是源区母岩风化侵蚀的产物，被水和风等营力搬运到沉积体系中，受沉积环境的影响较小，能够有效示踪物源区化学风化的强度，进而反映古气候变化。而自生粘土矿物是在沉积环境中形成的，可能是沉积再循环或者是成岩作用的产物，这些粘土矿物含量少但非常重要，可作为沉积环境某些理化性质方面的指示标志[33]。因此，在利用粘土矿物重建流域化学风化历史及古环境变化信息时首先要确定粘土矿物成因。根据前人研究，不同成因的粘土矿物往往对应粘土矿物的不同多型[34]，例如：伊利石多型主要有1M、$1M_d$和$2M_1$共3种(图6)；其中，$2M_1$型伊利石主要为碎屑成因，而1M和$1M_d$型被认为是在成岩作用下产生的[34-35]。绿泥石多型主要有IIb、Ia(β=97°)、Ib(β=90°)和Ib(β=97°)4种(图7)，其多型鉴定主要是对比衍射面网在2.0~2.7 Å之间的衍射强度和衍射面网间距(d值)的差别，IIb多型在2.3~2.6 Å之间有1组(5个)清晰的强衍射峰(图7a)，其他多型的这组衍射峰缺失或弱而宽化[34]。一般来说，IIb和Ia常



注：据叶程程[26]修改；*d*值为衍射面网间距。下同。

图4　粘土矿物各衍射峰分布

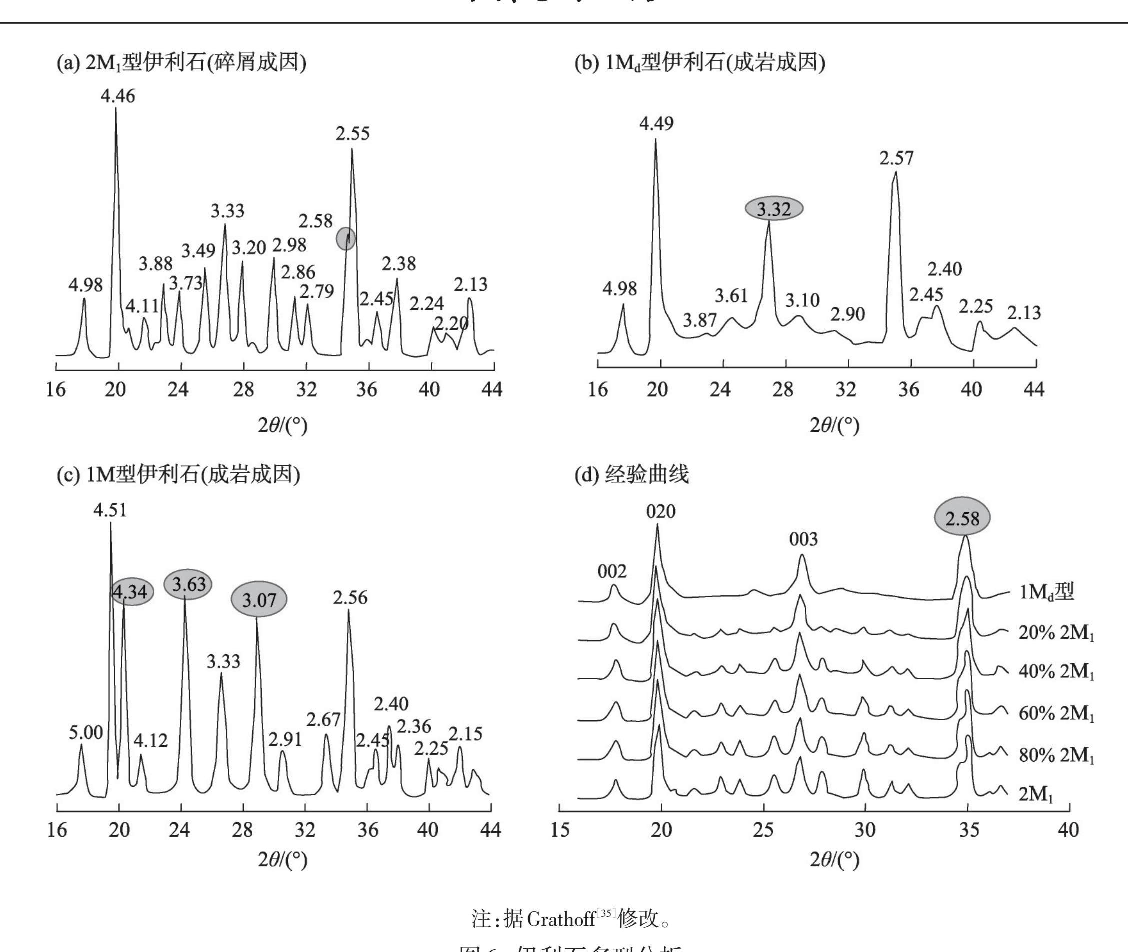
Fig. 4　Distribution of diffractograms peaks of clay minerals



注：2θ为衍射角。下同。

图5　怀头他拉剖面代表性样品X射线衍射图谱

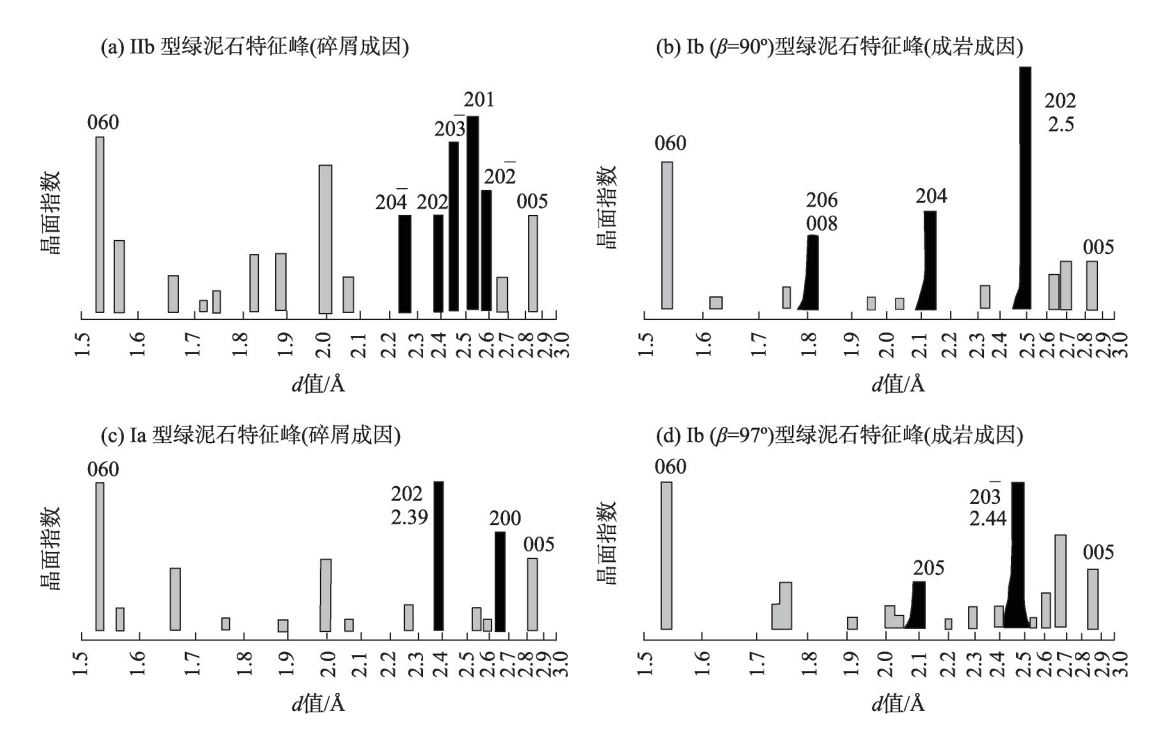
Fig. 5　X Ray diffraction patterns of representative clay samples in the Huaitoutala section



注：据Grathoff[35]修改。

图6 伊利石多型分析

Fig. 6 Polytype analysis of Illite



注：据Hays等[34]修改。通过空间点阵中任意3结点的平面称为晶面。只要求得任一晶面与3条晶轴的3个截距，取其倒数，用最小公倍数乘之，所得最小整数，即为晶面指数(若截距为负值，需在晶面指数上加一负号)。

图7 绿泥石多型分析

Fig. 7 Polytype analysis of chlorite

为碎屑成因，而Ib(β=97°)和Ib(β=90°)多型多为成岩作用的产物[34]。但是，一般在地质样品中伊利石和绿泥石是同时存在的，用于识别和鉴定二者多型的特征衍射峰往往叠加在一起；因此，多型鉴定的结果常具有多解性[26]。然而，绿泥石在热盐酸(80 ℃)中可溶解，因此在研究时首先可利用热盐酸除去样品中的绿泥石，再进行伊利石多型的鉴定[26]。柴达木盆地露头剖面通常绿泥石含量低于伊利石，故通常绿泥石多型鉴定的理论谱图可通过热HCl溶解前后的X射线衍射数据之差来表示[36]。另外，在扫描电镜下，碎屑粘土矿物主要以薄碎片状填充在石英、长石等碎屑颗粒中，且一般结晶较差，边缘常呈不规则状或港湾状[37]。因此，利用粘土矿物重建古气候变化首先要对样品的粘土矿物多型进行分析，再结合扫描电镜下粘土矿物的微观特征，确定粘土矿物的成因。

其次，成岩作用是影响沉积岩中粘土矿物组合的重要因素，特别是对于沉积厚度较大的剖面。伊蒙混层是探究剖面成岩作用强弱的重要手段。在经典成岩演化模式中，随着深度的不断加深，成岩作用强度逐渐增强，伊利石和绿泥石的含量不断增大，而伊蒙混层矿物中蒙脱石晶层所占的比例(S%，以下简称为伊蒙混层比)逐渐减小[38]。因此，通过粘土组分中绿泥石、伊利石、表征伊利石含量的K_2O含量及伊蒙混层比随深度的变化趋势与经典成岩模型的对比，再结合粘土矿物多型分析的结果，可评估沉积岩中粘土矿物所受成岩作用的影响。怀头他拉剖面伊蒙混层比未呈现出随深度而逐渐降低的趋势并且表征伊利石含量的K_2O含量随深度的加深亦有降低的趋势(图8)。此外，怀头他拉剖面伊蒙混层比基本上大于50%(图8)。根据Weaver[39]提出的成岩作用分区来看，剖面尚处在成岩早期阶段。因此，通过K_2O含量及伊蒙混层比随深度的变化趋势具有与经典成岩模型近乎相反的趋势，推测怀头他拉剖面粘土矿物组成受成岩作用的影响较小。

5　物源的影响

粘土矿物主要是母岩在一定的气候环境条件下经过风化过程而形成的[25]。因此，源区母岩的岩性特征及粘土矿物形成时的区域气候条件是影响

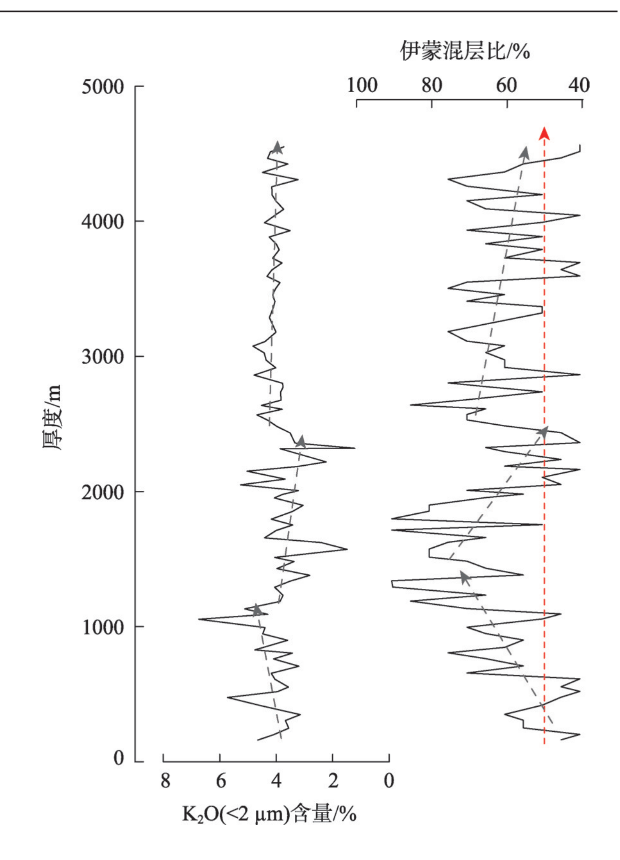


图8　怀头他拉剖面蒙脱石在伊蒙混层中比例(S%)及K_2O含量变化特征

Fig. 8　Variation of proportion of smectite in illite/smectite mixed layer (S%) and contents of K_2O along the Huaitoutala section

粘土矿物类型及其组合特征和粘粒化学成分的重要因素。只有在物质来源比较稳定，对粘土矿物组合影响较小的情况下，才可将粘土矿物组合特征及元素变化特征应用在区域化学风化及古气候变化的重建工作中[3,26]。由此可见，物质来源对于重建区域化学风化强度具有重要意义。因此，在鉴定完粘土矿物及其成因之后，我们必需对其物源进行分析。只有综合考虑物源信息，才能更准确的利用粘土矿物指示源区古气候的变化[3]。前人研究结果表明，一些微量元素化学性质十分稳定，具有极强的抗风化能力，在地表风化过程中难以溶解和发生显著地分馏，能够很好地反映物源变化信息[40-41]。例如：高场强元素Th和Zr主要富集于酸性岩，可指示长英质源区；过渡金属元素Sc和Cr主要集中于基岩中，指示镁铁质源区。所以Th/Sc和Cr/Zr比值可有效区分源区长英质与镁铁质矿物相对比值，其值的大小主要受母岩影响[40-41]。另外，稀土元素Eu与常量元素Ca的离子半径相似，二者之间常存在类质同

象替换现象，当出现Eu的负异常时可认为源区残留了斜长石。因此，铕异常(Eu/Eu*)也常作为物源示踪指标[41]。如果物源代用指标(Th/Sc、Cr/Zr和Eu/Eu*)基本没有变化，表明物源稳定，就可以排除物源变化对粘土矿物组成的影响；相反，如果Th/Sc、Cr/Zr和Eu/Eu*比值曲线变化幅度很大，表明物源发生了变化，就要考虑物源变化导致的粘土矿物组分的变化[1,3,14]。

本文利用硅酸盐粘粒组分中Eu/Eu*、Cr/Zr及Th/Sc比值来推断其物源变化。通过分析怀头他拉剖面粘粒组分中Th/Sc、Cr/Zr及Eu/Eu*比值变化，研究其变化趋势及变化原因，就可以把物源变化对粘土矿物组成的影响考虑进去，使得粘土矿物组合能够更加准确的指示源区的气候变化。如图3所示，柴达木盆地东北缘怀头他拉剖面物源代用指标(Th/Sc、Cr/Zr和Eu/Eu*等)的变化趋势，从图中可以看出~10 Ma Th/Sc比值有发生变化。但物源指标(Th/Sc、Cr/Zr和Eu/Eu*)的长期趋势基本稳定，跟化学风化指标(CIA等)基本没有相关性(图3)，表明中中新世以来怀头他拉剖面物源比较稳定，粘土矿物组成变化主要受控于物源区气候变化。~10 Ma的Th/Sc比值变化可能由当时强烈的构造隆升引起[1,42-43]，构造隆升不是本文讨论重点，此处不再赘述。

此外，需要注意的是，粘土矿物除了碎屑成因和自生成因外，还有少部分可能来自盆地周边老地层的再循环带入(即继承性碎屑粘土矿物)。继承性碎屑粘土矿物的输入也可能会导致物源代用指标(Th/Sc、Cr/Zr和Eu/Eu*等)发生变化。怀头他拉剖面周边区域的岩性主要为志留纪时期的沉积岩、奥陶-二叠纪变质岩和花岗岩类[16,44]。前人研究表明古老沉积岩中的粘土矿物主要为伊利石和绿泥石[45]。这种继承性成因的伊利石和绿泥石暴露时，在暖湿条件下会被进一步风化成蒙脱石或高岭石，而在干冷环境下才会被保存下来。因此，继承性碎屑粘土矿物的存在可能仅会对寒冷阶段(如~12.6 Ma以来)的数据解释有影响。然而整个怀头他拉剖面物源指标基本稳定(图3)，表明继承性碎屑粘土矿物对本文数据的解释影响较小。

6 结 论

沉积物中碎屑粘土矿物主要来自母岩风化剥蚀过程，受沉积环境影响较小，是重建流域气候变化的理想指标。本文通过分析柴达木盆地怀头他拉剖面硅酸盐粘土矿物的提取、鉴定及其环境意义，揭示了利用粘土矿物恢复古气候时的重要事项。首先，提取粘土矿物时，务必慎重选择粘土矿物提取方法，排除碳酸盐、有机质等非硅酸盐组分对粘土矿物的影响；其次，在鉴定粘土矿物时，需确定粘土矿物成因，考虑成岩作用等对粘土矿物组合的影响；最后，在利用粘土矿物反映源区古气候变化时，必须考虑物源变化对粘土矿物组成的影响。

参考文献(References)

[1] Bao J, Song C, Yang Y, et al. Reduced chemical weathering intensity in the Qaidam Basin (NE Tibetan Plateau) during the Late Cenozoic[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2019, 170: 155-165.

[2] West A J, Galy A, Bickle M J. Tectonic and climatic controls on silicate weathering[J]. Earth Planetary Science Letters, 2005, 235 (1-2): 211-228.

[3] 鲍晶. 柴达木盆地沉积通量及元素地球化学记录的新生代风化剥蚀[D]. 兰州: 兰州大学, 2017. [Baojing. Cenozoic sediment flux and geochemical records in the Qaidam Basin, northern Tibetan Plateau, and their implications for weathering and denudation[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2017.]

[4] 陈骏, 安芷生, 刘连文, 等. 最近2.5 Ma以来黄土高原风尘化学组成的变化与亚洲内陆的化学风化[J]. 中国科学(D辑: 地球科学), 2001, 31(2): 136-145. [Chen Jun, An Zhisheng, Liu Lianwen, et al. Changes in chemical composition of aeolian dust in Loess Plateau and chemical weathering in inland Asia since 2.5 Ma[J]. Science in China (Series D), 2001, 31(2): 136-145.]

[5] 王朝文. 青藏高原北缘新生代盆地沉积物粘土矿物特征及其对构造与气候演化的指示[D]. 北京: 中国地质大学, 2015. [Wang Chaowen. Clay mineralogical characteristics of the Cenozoic sediments from the northern Qinghai-Tibetan Plateau: Indictors for tectonic and climatic evolution[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2015.]

[6] White A F, Blum A E. Effects of climate on chemical weathering in watersheds[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(9): 1729-1747.

[7] Wei G, Li X H, Liu Y, et al. Geochemical record of chemical weathering and monsoon climate change since the early Miocene in the South China Sea[J]. Paleoceanography, 2006, 21(4): doi: 10.1029/2006PA001300.

[8] Clift P D, Hodges K, Heslop D, et al. Greater Himalayan exhumation triggered by early Miocene monsoon intensification[J]. Nature Geoscience, 2008, 1: 875-880.

[9] Jian X, Guan P, Zhang W, et al. Geochemistry of Mesozoic and Cenozoic sediments in the northern Qaidam Basin, northeastern Tibetan Plateau: Implications for provenance and weathering[J].

Chemical Geology, 2013, 360-361: 74-88.

[10] Song B W, Zhang K X, Zhang L, et al. Qaidam Basin paleosols reflect climate and weathering intensity on the northeastern Tibetan Plateau during the early Eocene climatic optimum[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2018, 512: 6-22.

[11] Raymo M E, Ruddiman W F. Tectonic forcing of late Cenozoic climate[J]. Nature, 1992, 359(6391): 117-122.

[12] Fang X M, Galy A, Yang Y B, et al. Paleogene global cooling-induced temperature feedback on chemical weathering, as recorded in the northern Tibetan Plateau[J]. Geology, 2019, 47(10): 992-996.

[13] Fedo C M, Wayne N H, Young G M. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance[J]. Geology, 1995, 23(10): 921-924.

[14] Yang Y, Fang X, Galy A, et al. Plateau uplift forcing climate change around 8.6 Ma on the northeastern Tibetan Plateau: Evidence from an integrated sedimentary Sr record[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2016, 461: 418-431.

[15] 杨一博, 方小敏, Albert Galy, 等. 柴达木盆地西部第四纪气候变化和流域风化[J]. 第四纪研究, 2018, 38(1): 76-85. [Yang Yibo, Fang Xiaomin, Albert Galy, et al. Quaternary climate change and catchment weathering in the western Qaidam Basin[J]. Quatermary Sciences, 2018, 38(1): 76-85.]

[16] Fang X M, Zhang W L, Meng Q Q, et al. High-resolution magnetostratigraphy of the Neogene Huaitoutala section in the eastern Qaidam Basin on the NE Tibetan Plateau, Qinghai Province, China and its implication on tectonic uplift of the NE Tibetan Plateau[J]. Earth Planetary Science Letters, 2007, 258(1-2): 293-306.

[17] 应红, 宋春晖, 鲍晶, 等. 柴达木盆地东北缘中中新世以来古气候变化[J]. 第四纪研究, 2016, 36(4): 847-858. [Ying Hong, Song Chunhui, Bao Jing, et al. Paleoclimate change since the Middle Miocene in the northeastern Qaidam Basin[J]. Quaternary Sciences, 2016, 36(4): 847-858.]

[18] 余平辉, 马锦龙, 廖建波, 等. 柴达木盆地昆北地区路乐河组/下干柴沟组泥岩地层地球化学特征及古环境意义[J]. 干旱区地理, 2020, 43(3): 679-686. [Yu Pinghui, Ma Jinlong, Liao Jianbo, et al. Geochemistry and paleoenvironment significance of Lulehe Formation/Xiaganchaigou Formation located in the north area of Qaidam Basin[J]. Arid Land Geography, 2020, 43(3): 679-686.]

[19] 胡彬, 张春霞, 郭正堂. 石膏岩中粘土矿物提取的一种新方法及在古气候重建中的应用[J]. 第四纪研究, 2016, 36(4): 926-934. [Hu Bin, Zhang Chunxia, Guo Zhengtang. A new method of clay mineral extraction from gypsum layer and its application in paleoclimate reconstruction[J]. Quaternary Sciences, 2016, 36(4): 926-934.]

[20] 林西生. X射线衍射分析技术及其地质应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 1990: 21-28. [Lin Xisheng. X-ray diffraction analysis technique and its geological application[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1990: 21-28.]

[21] 李琍. 沉积岩中粘土矿物提纯方法[J]. 地质科学, 1982(1): 117-120. [Li Li. The method for purifying clay minerals of sedimentary rocks[J]. Scientia Geologica Sinica, 1982(1): 117-120.]

[22] 黄宝玲, 王大锐. 沉积岩中自生粘土矿物分离提纯方法的改进[J]. 岩矿测试, 2001, 20(3): 214-216. [Huang Baoling, Wang Darui. An improved method for separation of authigenic clay minerals from sedimentary rocks[J]. Rock and Mineral Analysis, 2001, 20(3): 214-216.]

[23] 冯雪, 吴朝东, 奚娴婷. 碎屑岩黏土分离的一些改进[J]. 石油实验地质, 2006, 28(2): 196-200. [Feng Xue, Wu Chaodong, Xi Xianting. Improvements for clay separation from clastic samples[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2006, 28(2): 196-200.]

[24] SY/T 5163-2010. 沉积岩中粘土矿物和常见非粘土矿物X衍射分析方法[S]. 北京: 石油工业出版社, 2010. [SY/T 5163-2010. Analysis method for clay minerals and ordinary non-clay minerals in sedimentary rocks by the X-ray diffraction[S]. Bejing: Petroleum Industry Publishing House, 2010.]

[25] Chamley H. Clay sedimentology[M]. New York: Springer-Verlag, 1989: 325-328.

[26] 叶程程. 柴达木盆地新生代化学风化的粘土矿物与地球化学记录[D]. 北京: 中国科学院青藏高原研究所, 2017. [Ye Chengcheng. Cenozoic chemical weathering process in the Qaidam Basin derived from clay minerals and geochemistry records[D]. Beijing: Institute of Tibetan Plateau Research Chinese Academy Sciences, 2017.]

[27] 脱世博. 柴达木盆地东北部中新世沉积物粘土矿物变化特征与化学风化及其古气候意义[D]. 兰州: 兰州大学, 2013. [Tuo Shibo. Characteristic changes of the clay minerals, chemical weathering and paleoclimatic significance in the Miocene, northeastern of the Qaidam Basin[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2013.]

[28] 洪汉烈, 王朝文, 徐耀明, 等. 青藏高原新生代以来气候环境演化的粘土矿物学特征[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 2010, 35(5): 728-736. [Hong Hanlie, Wang Chaowen, Xu Yaoming, et al. Paleoclimate evolution of the Qinghai-Tibet Plateau since the Cenozoic[J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 2010, 35(5): 728-736.]

[29] Adams J S, Kraus M J, Wing S L. Evaluating the use of weathering indices for determining mean annual precipitation in the ancient stratigraphic record[J]. Palaeogeogrphy, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2011, 309(3-4): 358-366.

[30] 万世明. 近2千万年以来东亚季风演化的南海沉积矿物学记录[D]. 北京: 中国科学院海洋研究所, 2006. [Wan Shiming. Evolution of the East Asian monsoon: Mineralogical and sedimentologic records in the South China Sea since 20 Ma[D]. Beijing: Institute of Oceanology of the Chinese Academy of Sciences, 2006.]

[31] 范小露, 张新毅, 田明中. 巴丹吉林沙漠东南缘末次冰期沉积物地球化学特征及气候指示意义[J]. 干旱区地理, 2021, 44(2): 409-417. [Fan Xiaolu, Zhang Xinyi, Tian Mingzhong. Geochemi-

cal characteristics and paleoclimatic significance of the last glacial sediments in the southeastern margin of Badain Jaran Desert [J]. Arid Land Geography, 2021, 44(2): 409−417.]

[32] Nesbitt H, Young G. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. Nature, 1982, 299: 715−717.

[33] Ye C C, Yang Y B, Fang X M, et al. Chlorite chemical composition change in response to the Eocene-Oligocene climate transition on the northeastern Tibetan Plateau[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2018, 512: 23−32.

[34] Hays J D, Imbrie J, Shackleton N J. Variations of the earth's orbit: Pacemaker of the ice age[J]. Science, 1976, 194(4270): 1121−1132.

[35] Grathoff G H. Illite polytype quantification using wildfire calculated X-ray diffraction patterns[J]. Clays and Clay Minerals, 1996, 44: 835−842.

[36] Hillier S. Origin, diagenesis, and mineralogy of chlorite minerals in Devonian lacustrine mudrocks, Orcadian Basin, Scotland[J]. Clays and Clay Minerals, 1993, 41(2): 240−259.

[37] Hong H L, Yu N, Xiao P, et al. Authigenetic palygorskite in Miocene sediments in Linxia Basin, Gansu, northwestern China[J]. Clay Minerals, 2007, 42(1): 45−58.

[38] Weaver C E. Clays, muds, and shales: Development in sedimentology[M]. Amsterdam: Elsevier, 1989: 21−30.

[39] Weaver C E. Shale-slate metamorphism in southern Appalachians [M]. Amsterdam: Eisevier, 1984: 1−10.

[40] Yang Y, Fang X, Galy A, et al. Paleoclimatic significance of rare earth element record of the calcareous lacustrine sediments from a long core (SG−1) in the western Qaidam Basin, NE Tibetan Plateau [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 145: 223−232.

[41] McLennan S M. Weathering and global denudation[J]. The Journal of Geology, 1993, 101: 295−303.

[42] Bao J, Wang Y, Song C, et al. Cenozoic sediment flux in the Qaidam Basin, northern Tibetan Plateau, and implications with regional tectonics and climate[J]. Global and Planetary Change, 2017, 155: 56−69.

[43] Zhang T, Han W, Fang X, et al. Tectonic control of a change in sedimentary environment at ~10 Ma in the northeastern Tibetan Plateau[J]. Geophysical Research Letters, 2018, 45(14): 6843−6852.

[44] Bush M A, Saylor J E, Horton B K, et al. Growth of the Qaidam Basin during Cenozoic exhumation in the northern Tibetan Plateau: Inferences from depositional patterns and multiproxy detrital provenance signatures[J]. Lithosphere, 2016, 8: 58−82.

[45] 赵杏媛, 张有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析[M]. 北京: 海洋出版社, 1990: 35−40. [Zhao Xingyuan, Zhang Youyu. Clay minerals and clay mineral analysis[M]. Beijing: Maritime Press, 1990: 35−40.]

Extraction, identification and paleoclimatic significance of clay minerals: A case of the Huaitoutala section in Qaidam Basin

BAO Jing[1], YE Chengcheng[2], LI Bingshuai[1]

(1. School of Earth Sciences, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China;
2. School of Environmental and Geographical Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: Clay minerals in sedimentary rocks are authigenic and detrital clay minerals. The authigenic clay minerals with small content are generated in a sedimentary environment as the product of sedimentary recycling or diagenesis and can be used as an indicator of some aspects of the sedimentary environment, whereas the detrital clay minerals are generated from weathering of source rocks and are less affected by the sedimentary environment. Thus, the detrital clay minerals can represent the chemical weathering of the source area and reflect the paleoenvironment change. Recently, these clay minerals have been used to reconstruct the paleoenvironmental changes of the source area. The extraction and identification of clay minerals are deemed difficult. Moreover, they can be affected by the grain sizes of sediments, depositional environment change, and diagenetic metasomatism. Therefore, we should carefully select the extraction method of clay minerals and consider the effect of origin and sedimentary environment changes, as well as the diagenesis process when using them to reconstruct paleoclimate changes. In this study, we present the extraction and identification process of silicate clay minerals and discuss its implications in reconstructing the paleoenvironment, in which we use the Huaitoutala profile in the northeastern Qaidam Basin of the northeast margin of the Tibetan Plateau in China, as an example, to provide a reference for further studies of clay minerals.

Key words: clay mineral; paleoclimate; chemical weathering; Qaidam Basin